

XP-002082248

1/4 - (C) FILE CA

pi

STN CA Caesar accession number : 1140

AN - 129:142641 CA

TI - Ink-jet printing receptor containing alumina hydrate, inorganic acid, and organic carboxylic acid

IN - Tomioka, Hiroshi; Santo, Takeshi; Kondo, Yuji; Kanda, Hiroyuki

PA - Canon K. K., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

PN - JP10217603 A 19980818 Heisei

AP - JP 97-27733 19970212

DT - Patent

LA - Japanese

IC - ICM B41M005/00

ICS B41M005/00;B32B27/00;D21H19/36

CC - 74-6 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
Section cross-reference(s): 38

AB - The receptor comprises a support coated with an ink-receiving layer contg. alumina hydrate, inorg. acid, and org. carboxylic acid. Ink-jet printing method using the receptor is claimed. Dispersion contg. alumina hydrate, the inorg. acid, and the org. carboxylic acid and manuf. of the receptor using the dispersion are also claimed. The receptor shows good ink absorption and gives high d. clear images without bleeding.

ST - ink jet printing receptor alumina hydrate; hydrochloric acid ink jet printing receptor; acetic acid ink jet printing receptor

IT - Ink-jet printing
(receptors; ink-jet printing receptor contg. alumina hydrate, inorg. acid, and org. carboxylic acid)

IT - 50-21-5, Lactic acid, uses 64-18-6, Formic acid, uses 64-19-7, Acetic acid, uses 77-92-9, Citric acid, uses 110-16-7, Maleic acid, uses 141-82-2, Malonic acid, uses 144-62-7, Oxalic acid, uses 1344-28-1, Alumina, uses 7647-01-0, Hydrochloric acid, uses 7664-38-2, Phosphoric acid, uses 7697-37-2, Nitric acid, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(ink-jet printing receptor contg. alumina hydrate, inorg. acid, and org. carboxylic acid)

IT - 14624-15-8, Aluminum dodecyloxiide

RL: RCT (Reactant)

(prepn. of alumina hydrate)

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 1 7 6 0 3

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 8 月 1 8 日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B41M 5/00

B32B 27/00

D21H 19/36

B41M 5/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平 9 - 2 7 7 3 3

(22) 出願日

平成 9 年 (1 9 9 7) 2 月 1 2 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 0 0 7

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

(72) 発明者 富岡 洋

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャ
ノン株式会社内

(72) 発明者 三東 剛

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャ
ノン株式会社内

(72) 発明者 近藤 祐司

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体、その製造方法、これを用いた画像形成方法及び分散液

(57) 【要約】

【課題】 インクの多重記録におけるインク吸収性の改善、ピーディングの発生やブロンズ化を低減する記録媒体を提供する。

【解決手段】 アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた記録媒体において、前記インク受容層が無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた記録媒体において、前記インク受容層が無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記無機酸の一次解離指数 $pK_a(I)$ が3以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記無機酸が塩酸、硝酸及びリン酸から選択される請求項2に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記有機酸の一次解離指数 $pK_a(O)$ が1～5の範囲にある請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記有機酸が炭酸、酢酸、クロロ酢酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸及びマロン酸から選択される請求項4に記載の記録媒体。

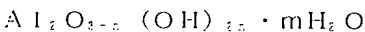
【請求項6】 前記有機酸の $pK_a(O)$ と無機酸の $pK_a(I)$ が、 $pK_a(O) > pK_a(I)$ の関係にある請求項1に記載の記録媒体。

【請求項7】 前記無機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項8】 前記有機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項9】 前記無機酸と有機酸がモル比で10:1～1:10の範囲で含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項10】 前記アルミナ水和物が以下の式で表される請求項1に記載の記録媒体。



(式中、 n は0～3の整数、 m は0～10の数を表し、 n と m は同時に0にはならない)

【請求項11】 前記アルミナ水和物とバインダーが、重量比で1:1～30:1の範囲で含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項12】 インク滴を記録媒体に付与して画像を形成する方法において、記録媒体として、請求項1乃至11のいずれかに記載の記録媒体を使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 インクジェット方式によりインクを付与する請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成する方式である請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項15】 アルミナ水和物、バインダー、無機酸及びカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体形成用分散液。

【請求項16】 前記無機酸の一次解離指数 $pK_a(I)$ が3以下である請求項15に記載の分散液。

【請求項17】 前記無機酸が塩酸、硝酸及びリン酸から選択される請求項16に記載の分散液。

【請求項18】 前記有機酸の一次解離指数 $pK_a(O)$ が1～5の範囲にある請求項15記載の分散液。

【請求項19】 前記有機酸が炭酸、酢酸、クロロ酢酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸及びマロン酸から選択される請求項18記載の分散液。

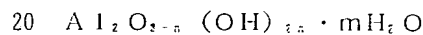
【請求項20】 前記有機酸の $pK_a(O)$ と無機酸の $pK_a(I)$ が、 $pK_a(O) > pK_a(I)$ の関係にある請求項15記載の分散液。

【請求項21】 前記無機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項22】 前記有機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項23】 前記無機酸と有機酸がモル比で10:1～1:10の範囲で含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項24】 前記アルミナ水和物が以下の式で表される請求項15に記載の分散液。



(式中、 n は0～3の整数、 m は0～10の数を表し、 n と m は同時に0にはならない)

【請求項25】 前記アルミナ水和物とバインダーが、重量比で1:1～30:1の範囲で含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項26】 請求項15乃至25のいずれかに記載の分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項27】 分散液の塗工量が、固形分で0.5～60g/m²の範囲にある請求項26に記載の記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いた記録に適する記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法に関し、とりわけインク受容層の透明性、画像濃度及び解像度が高く、インク吸収能力や皮膜性に優れた記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、高速低騒音で多色化が容易であり、記録パターンを任意に設定でき、現像・定着が不要であるという特徴を有するため、近年、各種画像の出力装置として情報機器等の用途で急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画と比較しても遜色なく、作成部数が少ない場合には、従来の方式よりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にも広く応用されつつある。

【0003】記録の高速化、高精細化、フルカラー化な

どの記録特性の向上に伴って、記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0004】かかる要求に対して、従来から種々の記録媒体の提案がなされている。たとえば、特開昭55-5830号公報には、支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示されている。また特開昭55-51583号公報には、被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が、特開昭55-146786号公報には、支持体上に水溶性高分子の塗工層を設けた例が開示されている。

【0005】又、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報、同5-32037号公報には、ペーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む塗工層を有する記録媒体が提案されている。

【0006】最近では、画像のハイライト部での粒状感を低減し、より銀塩写真に近い画像を得るために、インク中の染料の濃度を通常の1/2～1/4程度にうすめた淡インクを併用した多重記録による画像形成方法が提案されている。このような画像形成方法では、ハイライトからシャドウまでの多階調表現を行うために、同色インクによる重ね打ちを行っている。そのため、単位面積あたりのインク付与量が従来に比べて多くなり、従来の記録媒体ではインクのおふれが発生する。さらにインク中の溶剤成分が増えることによって、インクの吸収速度が低下し、ビーディングや印字部のブロンズ化が発生する。

【0007】ここでいうビーディングとは、先に付与されたインクドットが記録媒体に定着する前に次のインクドットが先のインクドットに隣接して付与されたときに、インクドットが横方向に不規則に移動し、その結果、隣接するドットとの間で凝集が起り、画像濃度にムラが生じる現象をいう。

【0008】またブロンズ化とは、インクの吸収速度が遅くなり、表面にインク中の染料が凝集して残ることにより印字部がブロンズ色に呈色する現象をいう。

【0009】特開平4-67985号公報や特開平8-333115号公報には、モノカルボン酸もしくはスルホン酸基を有する化合物を添加することにより、アルミナ水和物の凝集体をコロイド粒子に解離することが記載されている。しかしかかるモノカルボン酸もしくはスルホン酸基を有する化合物単独では十分な解離が進みすぎ、アルミナ水和物のコロイド粒子が微細化してしまうために、インク受容層を厚くしようとしたとき、表面付近に小さな粒子が密に凝集してインクの吸収速度が低下する。

【0010】また特開平6-286297号公報、同6-316145号公報、同8-108614号公報、同8-295075号公報には、滲み防止や変色防止等の

ために種々の有機酸を添加したインクジェット用記録媒体が開示されている。しかし有機酸単独を添加しても、先の多重記録のようにインク付与量が多くなると、ビーディングやブロンズの発生を十分には抑えることができない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、とりわけインクの多重記録におけるインク吸収性の改善、ビーディングやブロンズ化を低減する記録媒体、その製造方法及びかかる記録媒体を用いた画像形成方法、記録媒体の製造に適した分散液を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0013】即ち本発明は、アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた記録媒体において、前記インク受容層が無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体である。

【0014】又本発明は、インク滴を記録媒体に付与して画像を形成する方法において、記録媒体として、上記記載の記録媒体を使用することを特徴とする画像形成方法である。

【0015】更に本発明は、アルミナ水和物、バインダー、無機酸及びカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体形成用分散液であり、かかる分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層に無機酸とカルボキシル基を有する有機酸をそれぞれ1種以上含有させることで上記技術課題に対して良好な結果を得ることを見出した。

【0017】無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を併用することで、何故ビーディングやブロンズ化を抑えることができるのかは明らかではないが、以下の理由が考えられる。

【0018】アルミナ水和物の分散液中に無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を併用することによって、下記に示すとおり、有機酸の平衡が左に移行してイオンの解離を抑制する。

【0019】

【外1】



【0020】分散液中に遊離した有機酸は、無機酸の作用によって、コロイド化したアルミナ水和物と相互作用し、均一で弱い凝集体（フロク）を形成する。そのためこの分散液を基材上に厚く塗工したときにも表面付近に小さな粒子が密には凝集せず、塗工層の表面部に比

較的大きな細孔が形成されやすくなる。このためインクの吸収速度が速くなり、インクによる多重記録の際にもインクドットの凝集が起こりにくく、ビーディングやブロンズ化を防ぐことができるものと考えられる。

【0021】本発明で用いられる無機酸としては、アルミナ水和物を十分に解離することができ、カルボキシル基の解離を抑制するために、水中での一次解離指数 pK_a が3以下のものが好ましい。そのなかでも、とりわけ塩酸($pK_a=-7$)、硝酸($pK_a=-1.4$)、磷酸($pK_a=2.1$)を用いると、インク受容層が透明になるために好ましい。

【0022】これに対して、硫酸や硫酸アミドなどの無機スルホン酸は、特開平8-108614号公報に記載されているように、染料分子を不溶化する能力が高すぎるため、インク受容層表面で染料の凝集が起こりやすく、印字部のブロンズ化が発生する傾向にあるので好ましくない。

【0023】本発明で用いられる、カルボキシル基を有する有機酸としては、水中の一次解離指数 pK_a が1以上5以下のものが好ましい。 pK_a が1未満では、カルボキシル基の解離が大きいため、フロックの形成が十分ではない。 pK_a が5を越えると、アルミナ水和物との相互作用により液増粘が引き起こされる。そのなかでも、とりわけ蟻酸($pK_a=3.8$)、酢酸($pK_a=4.8$)、クロロ酢酸($pK_a=2.9$)、乳酸($pK_a=3.9$)、クエン酸($pK_a=3.1$)、シュウ酸($pK_a=1.3$)、マレイン酸($pK_a=1.9$)、マロン酸($pK_a=2.9$)が好ましい。

【0024】本発明では、使用する無機酸の pK_a ($pK_a(I)$)とカルボキシル基を有する有機酸 pK_a ($pK_a(O)$)が、 $pK_a(I) < pK_a(O)$ の関係を満たすように選択することが好ましい。もし $pK_a(I) \geq pK_a(O)$ である場合、有機酸の解離が起こりやすく、アルミナ水和物のフロックの形成が十分ではなく、ビーディングやブロンズ化が起こりやすくなる。

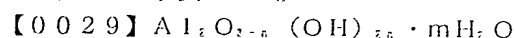
【0025】無機酸の添加量は、固形分のアルミナ水和物1gに対して、 $1\mu\text{mol}$ 以上 $1000\mu\text{mol}$ 未満が好ましい。この添加量が $1\mu\text{mol}$ 未満では、アルミナ水和物の十分な解離が行われず、分散液中におけるアルミナ水和物の分散が十分ではなく、沈降しやすい。添加量が $1000\mu\text{mol}$ 以上では、塗工液のpHが低すぎるため印字後の色味変化が発生しやすい。

【0026】有機酸の添加量は、固形分のアルミナ水和物1gに対して、 $1\mu\text{mol}$ 以上 $1000\mu\text{mol}$ 未満が好ましい。この添加量が $1\mu\text{mol}$ 未満では、フロックの形成が十分ではなく、ビーディングやブロンズ化が起こりやすい。添加量が $1000\mu\text{mol}$ を越えると、分散液中においてアルミナ水和物が逆に凝集しすぎるため、分散液が増粘しやすく、塗工が困難になる。

【0027】無機酸と有機酸の併用割合は、モル比で、

無機酸：有機酸が10：1～1：10の範囲が好ましい。この割合が10：1を越える(無機酸が多くなる)と、アルミナ水和物のフロック形成が十分ではなく、ビーディングやブロンズ化が起こりやすくなる。この割合が1：10未満(有機酸が多くなる)では、同様にビーディングやブロンズ化が起こりやすくなる。その理由としては、無機酸の量が少ないためにカルボキシル基の解離が大きく、アルミナ水和物のフロックの形成が十分でないためと考えられる。

【0028】本発明で好ましく使用されるアルミナ水和物は、水酸化アルミニウムと称されるものも含み、下記的一般式により表される。



(式中、 n は0～3の整数、 m は0～10、このましくは0～5の数を表し、 n と m は同時に0にはならない。)

【0030】式中、 $m\text{H}_2\text{O}$ は多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 m は整数でない値をとることができる。またこの種のアルミナ水和物をか焼すると m は0の値に達することができる。

【0031】本発明の記録媒体において、上記アルミナ水和物と組み合わせて使用するバインダーとしては、水溶性高分子物質が好ましい。例えば、ポリビニルアルコールあるいはそのカチオン変性体、アニオン変性体、シラノール変性体、でんぷんあるいはその変性体(酸化でんぷん、エーテル化でんぷん)、ゼラチンあるいはその変性体、カゼインあるいはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレートブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等が好ましい。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0032】アルミナ水和物とバインダーとの混合比は、重量比で、好ましくは1：1～30：1、より好ましくは5：1～20：1の範囲で任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲より少ない場合、インク受容層の機械的強度が不足してひび割れや粉落ちが発生しやすく、バインダーの量が上記範囲より多い場合、細孔容積が少なくなるためインク吸収性が低下しやすい。

【0033】分散液を作成する際、アルミナ水和物とバインダーに加え、必要に応じて硬化剤、分散剤、増粘剤、耐水化剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、防臭剤等を添加することができる。

【0034】硬化剤としては、マイテックSW200 (商品名、三菱化学製) などの水性ポリイソシアネート化合物; ケミタイトDZ-22E, PZ-33 (いずれも商品名、日本触媒化学工業製) などの水性アジリジン化合物; スミレックス613スペシャル、8%A C、EU、スミマールM-50W, M-40W, M-30W, MC-1 (いずれも商品名、住友化学工業製) などの水溶性メラミン樹脂; サイメル60、80 (商品名、三井サイアナミド製)、スミレックス614スペシャル、633 (いずれも商品名、住友化学工業製) などの水溶性尿素樹脂; オキサゾリン系反応性ポリマーK-1020E (商品名、日本触媒化学工業製) などの水性オキサゾリン化合物; などが挙げられる。

【0035】アルミナ水和物と上記バインダを含む分散液中に、上記の硬化剤を併用することにより、得られるインク受容層の耐水性を向上させることができる。

【0036】硬化剤の使用量は、バインダの固形分の5~40重量%程度が好ましい。分散液全体としては、硬化剤はバインダの一部と考えられる。

【0037】耐水化剤としては、ハロゲン化4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩ポリマー等公知の材料のなかから任意に選択できる。

【0038】インク受容層は、アルミナ水和物とバインダー等を含む分散液を塗工装置を用いて、基材上に塗布、乾燥する方法により形成される。塗工方法としては、たとえば、ブレードコート方式、エアナイフ方式、ロールコート方式、ブラッシュコート方式、グラビアコート方式、キスコート方式、エクストルージョン方式、スライドホッパー (スライドビート) 方式、カーテンコート方式、スプレー方式等を用いることができる。

【0039】インク受容層形成のための分散液の塗工量は、固形分換算で、好ましくは0.5~60g・m²、より好ましくは5~45g・m²の範囲であり、この範囲であると良好なインク吸収性、画像解像性を得ることができる。塗工量を、形成されるインク受容層の厚みで表現すると、15μm以上、好ましくは20μm以上である。

【0040】基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、レジコート紙等の紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物及布はくが使用でき、とくに限定されない。熱可塑性フィルムの場合、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムやアルミナ水和物やチタンホワイト等の充填又は微細な発泡による不透明化したシートを用いることができる。

【0041】上記基材とインク受容層との接着性を良好にするために、コロナ処理等の表面処理を行ったり、易接着層を下引き層として設けてもよい。さらにカールを防止するために、基材の裏面あるいは所定の部位に樹脂

層や顔料層等のカール防止層を設けることもできる。

【0042】本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色材 (染料あるいは顔料)、水溶性有機溶剤及び水を含むものである。染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料などに代表される水溶性染料が好ましく、インク定着性、画像の発色性、鮮明性、耐光性、安定性、その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも使用できる。

【0043】水溶性染料は、一般に水又は水と水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性有機溶剤の混合物が使用されるが、インク中の水の含有量は、20~90重量%、好ましくは60~90重量%の範囲になるように調整することが好ましい。

【0044】水溶性有機溶剤としては、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数が1~4のアルキルアルコール類; ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類; アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンあるいはケトンアルコール類; テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類; ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類; エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素数を含むアルキレングリコール類; グリセリン; エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類; 等が挙げられる。

【0045】これらの水溶性有機溶剤のなかでも、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まりを防止するための湿潤剤としての効果が大いいためとりわけ好ましい。

【0046】インクには染料の可溶化剤を加えることができる。可溶化剤は染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させるものであり、代表的な可溶化剤としては、含窒素複素環式ケトン類であり、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【0047】インクの特性を改善するために、更に粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、抵抗調整剤、保存安定剤等を添加することができる。

【0048】記録媒体にインクを付与して記録を行う方法としては、インクジェット記録方法が好ましく、このようなインクジェット記録方法としては、インクの小滴を種々の駆動原理を利用して、オリフィスより吐出して記録を行なわせる従来公知のインクジェット記録方式のいずれのものにも、適用可能である。その代表例として、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は高速印字を可能とするためとりわけ好ましい。

【0049】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、これらの例は本発明の好ましい例であって、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、文中、部とあるのは重量基準である。

【0050】アルミナ水和物の製造例

米国特許明細書第4、242、271号に記載された方法により、アルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許明細書第4、202、870号に記載された方法により、上記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーに水を加えてアルミナ水和物固形分を7.9%とした。このアルミナスラリーのpHは9.5であった。

【0051】このスラリーに3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整し、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを75℃でスプレー乾燥して表1に示すアルミナ水和物(A及びB)を得た。

【0052】これらアルミナ水和物のBET比表面積及び細孔容積を以下の方法で求めた。

【0053】細孔容積(PV)は、120℃で24時間脱気した後、窒素吸着脱離法によりオートソープ(商品名、カンタクロック社製)を用いて測定した。

【0054】BET比表面積(SA)は、Brunauerらの方法を用いて計算して求めた。

【0055】これらの結果を第1表に示す。

【0056】

【表1】

第1表

| アルミナ水和物 | SA (m ² /g) | PV (ml/g) |
|---------|------------------------|-----------|
| A | 210.5 | 0.62 |
| B | 185.3 | 0.58 |

【0057】実施例1

イオン交換水 DMF(重量比8:2)の混合溶媒中に、蟻酸0.83重量部と硝酸0.28重量部を添加

し、更に上記アルミナ水和物Aを100重量部添加し、分散液を調製した。この場合、アルミナ水和物1gに対して蟻酸は180.3μmol、硝酸は44.4μmol含まれることに相当する。

【0058】この分散液を分散機(商品名:ボータブルミキサーA510、DSインペラー羽根使用、佐竹化学工業(株)製)を用いて1000rpmの回転速度で2時間攪拌した。

【0059】ついでポリビニルアルコール(商品名:ゴーセノールGH-23、日本合成化学工業(株))を固形分濃度で10%になるようにイオン交換水に溶解した水溶液を調製し、アルミナ水和物Aとの固形分重量比(P:B)が10:1になるように計量して上記の分散液に加えた。

【0060】更に硬化剤として、水溶性メラミン樹脂(商品名:スミレッズレジン613スペシャル、住友化学工業(株))を、ポリビニルアルコール 硬化剤の固形分重量比が10:2.5になるように上記の分散液に加え、1000rpmの回転速度で2時間攪拌し、アルミナ水和物(ポリビニルアルコール+水溶性メラミン樹脂)が重量比で8:1の混合分散液を得た。この分散液の固形分濃度(アルミナ水和物+ポリビニルアルコール+水溶性メラミン樹脂)は18重量%であった。

【0061】基材として、白色ポリエステルフィルム(商品名:メリネックス339、ICI社製、厚さ125μm)を使用し、このフィルムにコロナ放電処理を施しながら、前記の混合分散液を10m/分の塗工速度でキスコートし、150℃で乾燥して、乾燥塗工厚が45μmのインク受容層を形成し、記録媒体を得た。

【0062】この記録媒体の特性及び評価結果を第2表に示す。

【0063】インク受容層の諸特性の評価・測定方法

1) インク受容層の塗膜状態

目視により評価した。平滑面が得られ、良好なものを○、割れ、クラック、はじき、スジ等の欠陥が生じたものを△とした。

2) 光沢度

光沢度計(商品名:グロスチェッカーIG-320、(株)堀場製作所)を用いて、非印字部を7点測定し、これらの平均値を求めた。

3) 印字特性

1mmに14本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを有するドロップオンデマンドタイプのインクジェットヘッド(バブルジェットタイプのヘッド)をイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色に配分したインクジェットプリンタに以下の2種のインクを搭載して記録を行い、インクの吸収性、画像濃度、滲み、ビーディング、ブロンズについて評価を行った。

【0064】インク1

インク組成

- ・ 染料 (Y, M, C, BK) 5部
- ・ エチレングリコール 10部
- ・ ポリエチレングリコール 10部
- ・ 水 75部

染料

Y: C. I. ダイレクトイエロー86

M: C. I. アシッドレッド35

C: C. I. ダイレクトブルー199

BK: C. I. フードブラック2

【0065】インク2インク組成 (Yのインク組成はインク1に同じ)

- ・ 染料 (M, C, BK) 1.7部
- ・ エチレングリコール 10.35部
- ・ ポリエチレングリコール 10.35部
- ・ 水 77.6部

染料

インク1に同じ

【0066】a) インク吸収性

上記4色のインクを単独または多色でベタ印字した直後のインク受容層の表面におけるインクの乾燥状態を印字部を指触して調べた。インク受容層に40ngのインクを1平方インチ当たり360×360ドット印字するインク量を100%とする。

【0067】インク1については、インク量300%でインクが指に付着しないものを◎、インク量200%でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△とした。

【0068】インク2については、インク量350%でインクが指に付着しないものを◎、インク量300%でインクが指に付着しないものを○、インク量250%でインクが指に付着しないものを△とした。

【0069】b) 画像濃度

インク1、2のマゼンタインクでベタ印字した画像の濃度を、マクベス反射濃度計RD1255を用いて測定した。いずれの例においても4色中、マゼンタの画像濃度が最も低かったので、個々での評価対象とした。尚、インク2についてはインク量300%の値である。

【0070】c) しみ、ビーディング

インク1、2の4色のインクを単色又は多色でベタ印字した後のインク受容層表面でのしみ、インク受容層表面及び内部でのビーディングを目視にて観察し、評価した。

10 単色印字でのインク量を100%とし、インク量300%でしみ及びビーディングが発生していないものを◎、インク量200%でしみ及びビーディングが発生していないものを○、インク量100%でしみ及びビーディングが発生していないものを△とした。

【0071】d) ブロンズ

シアンインクを単色でベタ印字した後のインク受容層表面にシアン染料が凝集しているかどうかで判断した。

20 【0072】インク1については、インク量300%で凝集していないものを◎、インク量200%で凝集していないものを○、インク量100%で凝集していないものを△とした。

【0073】インク2については、インク量350%で凝集していないものを◎、インク量300%で凝集していないものを○、インク量250%で凝集していないものを△とした。

【0074】実施例2～22及び参考例1、2

第2表及び第3表に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして記録媒体を調製し、評価を行った。その結果を第2表及び第3表に示す。

【0075】**【表2】**

第2表 実施例1~14及び参考例1、2の評価結果

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----------------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| アルミナ水和物 有機酸 添加量(μモル) | A 蟻酸 180.3 | A 蟻酸 1.5 | A 蟻酸 985.0 | A 蟻酸 91.5 | A 蟻酸 12.1 | A 蟻酸 423.8 | B 蟻酸 263.0 | B 蟻酸 110.3 | A 蟻酸 120.5 | B 蟻酸 143.1 | A 酢酸 125.5 | B 酢酸 191.1 | B 乳酸 271.1 | A 乳酸 253.3 |
| 無機酸 添加量(μモル) | 硝酸 44.4 | 硝酸 14.8 | 硝酸 93.7 | 硝酸 967.0 | 硝酸 1.2 | 硝酸 121.5 | 硝酸 71.5 | 硝酸 325.2 | 塩酸 53.2 | 塩酸 131.6 | 硝酸 61.8 | 塩酸 49.9 | 硝酸 85.5 | 塩酸 74.7 |
| 受容層塗膜 光沢 | ○ 58.3 | ○ 55.4 | ○ 57.5 | ○ 56.1 | ○ 55.3 | ○ 57.2 | ○ 55.5 | ○ 56.2 | ○ 57.3 | ○ 55.2 | ○ 56.4 | ○ 57.5 | ○ 56.4 | ○ 55.6 |
| インク1 インク吸収性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 画像濃度 | 2.23 | 2.10 | 2.18 | 2.12 | 2.15 | 2.21 | 2.21 | 2.15 | 2.18 | 2.14 | 2.19 | 2.13 | 2.16 | 2.12 |
| しみ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ビーディング | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ブロンズ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| インク2 インク吸収性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 画像濃度 | 2.09 | 2.00 | 2.07 | 2.02 | 2.04 | 2.08 | 2.09 | 2.05 | 2.06 | 2.03 | 2.08 | 2.03 | 2.05 | 2.02 |
| しみ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ビーディング | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ブロンズ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0076】

【表3】

第3表 実施例15~22及び参考例1、2の評価結果

| 実施例 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 参考例1 | 参考例2 |
|----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------|
| アルミナ水和物 有機酸 添加量(μモル) | A クエン酸 200.0 | B クエン酸 101.9 | B シュウ酸 56.5 | A シュウ酸 83.2 | A マレイン酸 43.8 | B マレイン酸 58.1 | B マロン酸 29.8 | B マロン酸 16.2 | A 蟻酸 375.0 | A — |
| 無機酸 添加量(μモル) | 硝酸 50.0 | 塩酸 89.0 | 硝酸 321.0 | 塩酸 283.4 | 硝酸 71.6 | 塩酸 95.2 | 硝酸 131.5 | 塩酸 231.4 | — | 硝酸 85.4 |
| 受容層塗膜 光沢 | ○ 57.1 | ○ 56.8 | ○ 58.2 | ○ 57.6 | ○ 55.8 | ○ 55.5 | ○ 55.3 | ○ 54.9 | △ 49.8 | △ 50.7 |
| インク1 インク吸収性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 画像濃度 | 2.11 | 2.10 | 2.21 | 2.19 | 2.15 | 2.10 | 2.09 | 2.08 | 1.87 | 1.84 |
| しみ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ビーディング | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ブロンズ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| インク2 インク吸収性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 画像濃度 | 2.01 | 2.00 | 2.09 | 2.08 | 2.05 | 2.01 | 1.99 | 1.98 | 1.79 | 1.76 |
| しみ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| ビーディング | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| ブロンズ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |

【0077】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、画像濃度が高く、しみを抑え、しかもインクの多重記録に

おけるインク吸収性の改善、ビーディングの発生やブロンズ化の低減を可能とする。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B32B 27/00

A

D21H 1/22

F

Z

(72) 発明者 菅田 裕之

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャ
ノン株式会社内